

518,595

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/020490 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 220/56**,
C02F 11/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008428

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juli 2003 (30.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 40 797.5 30. August 2002 (30.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG** [DE/DE];
Bäckerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEINER, Norbert**
[AT/DE]; Bernhardstrasse 20a, 63755 Alzenau (DE).
HERTH, Gregor [DE/DE]; Sprödenhalstr. 82, 47799
Krefeld (DE). **FISCHER, Werner** [DE/DE]; Kiefernstr.
2a, 47877 Willich (DE). **REDLOF, Horst** [DE/DE];
Steinstr. 53, 47877 Willich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ECOFRIENDLY CATIONIC POLYELECTROLYTES

(54) Bezeichnung: KATIONISCHE POLYELEKTROLYTE MIT GUTER UMWELTVERTRÄGLICHKEIT

(57) Abstract: The invention relates to cationic water-soluble polyelectrolytes, especially terpolymers, which are obtained by polymerising monomers of (meth)acrylamide, a quaternised (meth)acrylamide derivative, a (meth)acrylic acid derivative and/or hydrolysis-stable cationic monomers. The composition of the polyelectrolytes is characterised by a toxicity index formula $F_i = (Q_{TP} - 2Q_{ME})/10 \leq 1$ wherein Q_{TP} represents the total cationic charge of the polymer and Q_{ME} represents the charge part of the ester type monomer. The invention also relates to the production and use of said polyelectrolytes and water-in-water polymer dispersions which contain said polyelectrolytes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft kationische wasserlösliche Polyelektrolyte, insbesondere Terpolymere, die durch Polymerisation der Monomeren von (Meth)acrylamid, einem quaternierten (Meth)acrylamidderivat, einem (Meth)acrylsäurederivat und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren erhältlich sind, wobei die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch einen Toxizitätsindex $F_i = (Q_{TP} - 2Q_{ME})/10 \leq 1$ mit Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers Q_{ME} = Ladungsanteil des Ester-typ-Monomers gekennzeichnet ist, deren Herstellung und Verwendung, sowie Wasser-in-Wasser Polymerdispersionen, die solche Polyelektrolyte enthalten

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/020490 A1

Kationische Polyelektrolyte mit guter Umweltverträglichkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische wasserlösliche Polyelektrolyte, insbesondere Terpolymere aus (Meth)acrylamid, Monomeren auf Basis von kationischen
5 (Meth)acrylsäureestern und Monomeren auf Basis von (Meth)acrylamiden und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren deren Herstellung und Verwendung, sowie Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen, die solche Polyelektrolyte enthalten.

Polymere aus nichtionogenen, anionischen sowie kationischen Vinylpolymeren werden
10 als Flockungsmittel bei der Abwasserbehandlung, Erz- und Kohleaufbereitung sowie der Papierherstellung verwendet. Von besonderer Bedeutung sind hierbei wasserlösliche, kationische Polyelektrolyte, die in großen Mengen weltweit in Wasseraufbereitungsanlagen, insbesondere zur Verbesserung der Flockung und der Entwässerung der anfallenden Klärschlämme eingesetzt werden und in der Regel Polymere aus ka-
15 tionisierten Acrylsäurederivaten oder Methacrylsäureestern bzw. Copolymerisate dieser Ester aus Acrylamid sind.

So beschreibt die DE 35 44 909 Copolymere von Dimethylaminopropylacrylamid (DIMAPA) und Acrylamid (AA), in denen das DIMAPA entweder mit Mineralsäuren neutralisiert oder mit quaternierenden Agentien quaterniert ist und einen Anteil an kationischen Monomeren zwischen 4 und 80 mol-% sowie einen Quotienten aus Viskosität und molarem Anteil an kationischer Komponente von größer als 200 aufweisen. Solche Copolymerisate zeichnen sich durch eine sehr gute Lager- und Hydrolysestabilität aus und haben deshalb Vorteile in der Schlammentwässerung.

25 DE 199 41 072 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von mindestens einem Monomeren, wobei mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäss einem wiederkehrenden Muster geändert wird. Nach diesem beschriebenen Verfahren sind u.a. Copolymere und auch Terpolymere durch Polymerisation der Monomeren (Meth)acrylamid sowie Monomeren auf Basis von
30 (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden erhältlich.

EP 0 649 820 beschreibt Terpolymere aus Acrylamid, Acrylsäure und kationischen Monomeren in Kombination mit Erdalkalisalzen und deren Verwendung in der

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Schlammmentwässerung. Die hieraus hergestellten Schlammmentwässerungsmittel haben eine verbesserte Löslichkeit und Lagerstabilität.

In der US 4,889,887 werden Terpolymere von (Meth)acrylamid, Monomeren auf Basis von (Meth)acrylsäureestern und Monomeren auf Basis von (Meth)acrylamiden beschrieben, die als Bestandteil saurer Verdickungsmittel verwendet werden und deren Einsatz Verwendung in der Erdöl- und Erdgasgewinnung beschrieben. Terpolymere werden mit HCl versetzt, um sie zu vernetzen.

- 10 Wie der bereits oben genannten DE 35 44 909 entnommen werden kann, weisen die üblicherweise zur Flockung eingesetzten Polymeren auf Basis kationisierter (Meth)acrylsäureester eine Reihe von Nachteilen auf:

15 Insbesondere ist die Lagerfähigkeit solcher Polymeren sehr begrenzt, weil für den Einsatz als Flockungsmittel aus diesen Polymeren verdünnte 0,1 bis 0,3%-ige wässrige Lösungen hergestellt werden müssen. Solche Lösungen sind aufgrund der hydrolyseanfälligen Estergruppen in den Polymeren nur wenig haltbar. So wird in dem Dokument berichtet, daß die Stabilitätsdauer von Acrylderivaten in Lösewässern mit pH-Werten von 7,0 bis 7,5 nur einige Stunden und bei Methacrylderivaten ca. 24 Stunden beträgt.

20

Um die anwendungstechnischen Eigenschaften und Lagerstabilität aufgrund dieser Hydrolyseunbeständigkeit aufrechtzuerhalten, ist es bekannt, Produkten mit solchen Copolymeren - als Beispiel sei hier das Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat (ADAME-Quat) genannt, das mit Methylchlorid quaterniert ist oder anderen esterbasierenden kationischen Monomeren, eine organische oder anorganische Säure zuzusetzen. 25 Trotz dieser Maßnahme nimmt die Aktivität der Lösungen solcher Polymere jedoch sehr schnell ab. Die Halbwertszeit beträgt hier nur zwei bis drei Tage. Daher haben Anwender, die über längere Zeiträume z.B. über das Wochenende die Dosierung unterbrechen, insbesondere bei Kammerfilterpressen Probleme die angesetzte Lösung zu einem späteren Zeitpunkt weiter zu verarbeiten 30

Weiterhin nachteilig an solchen kationischen Polyelektrolyten ist, dass sie eine hohe akute aquatische Toxizität abhängig von der Ladungsdichte aufweisen. Ab einer Ladung von ca. 15 Gew.-% ist die Fischtoxizität solcher Polymere < 10 mg/l (OECD 203).

35 So haben z.B. quaternisierte auf (Meth)acrylamid-basierende Copolymere ab einer

Kationenaktivität von 20 Gew.-% eine so hohe aquatische Toxizität, dass solche Produkte als umweltgefährdend zu kennzeichnen sind. Chang et al. konnten jedoch zeigen, dass Polymere auf Basis quaternierter (Meth)Acrylsäureester durch Hydrolyse in die entsprechenden anionischen Polymere überführt werden, die eine deutlich geringere Toxizität haben (vgl. Chang et al., "Water Science Technology", Vol. 44, No 2-3, 461 – 468, 2001).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, umweltverträglichere Polymere bereitzustellen, die zur Entwässerung von Klärschlämmen, der Trinkwasseraufbereitung oder der Papierherstellung verwendet werden können, die sich schnell und vollständig in wässrigem Medium lösen, eine hohe Wirksamkeit in der Anwendung sowie gute Lagerstabilität haben, welche die Nachteile eines schnellen Wirksamkeitsverlusts nicht aufweisen und innerhalb von wenigen Tagen vollständig zu niedrig-toxischen Produkten abgebaut werden können.

Es wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann durch kationische wasserlösliche Polyelektrolyte, insbesondere Terpolymere, die durch Polymerisation der Monomeren von (Meth)acrylamid, einem quaternierten (Meth)acrylamidderivat und einem (Meth)acrylsäurederivat und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren erhältlich sind, wobei die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch einen Toxizitätsindex

$$F_i = (Q_{TP} - 2Q_{ME})/10 \leq 1$$

mit

Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers

Q_{ME} = Ladungsanteil des Estertyp-Monomers gekennzeichnet ist.

Unter Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Stoffmengenanteil in mol-% an allen kationischen Monomeren im Polymer verstanden.

Unter Q_{ME} = Ladungsanteil des Estertyp-Monomers wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Stoffmengenanteil in mol-% des Estertyp-Monomers im Polymer verstanden.

Die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte weisen eine Gesamtladung von 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 8 bis 90 und besonders bevorzugt 20 bis 80 mol-% auf, wobei sie eine Lösungsviskosität gemessen als 1 %-ige Lösung in 10 %iger NaCl-Lösung von 10 bis 2000 mPas, bevorzugt 80 bis 1500 mPas und besonders bevorzugt eine Lösungsviskosität von 100 bis 1200 mPas besitzen.

Insbesondere bevorzugt sind Polyelektrolyte, die 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 7 bis 20 Gew.-% eines hochkationischen, niedrigmolekularen Polyelektrolyten enthalten.

Erfindungsgemäß werden als kationische Monomere auf Basis von (Meth)acrylsäureestern vorzugsweise kationisierte Ester der (Meth)acrylsäure verwendet, die ein quaternisiertes N-Atom enthalten. Vorzugsweise werden quaternierte Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit C₁ bis C₃ in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen eingesetzt. Insbesondere mit Methylchlorid quaternierte Ammoniumsalze von Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Diethylaminomethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat und Diethylaminopropyl(meth)acrylat. Besonders bevorzugt ist Dimethylaminoethylacrylat, das mit einem Alkylhalogenid, insbesondere mit Methylchlorid oder Benzylchlorid oder Dimethylsulfat quaterniert wird (ADAME-Quat).

Als kationische Monomere werden Monomere auf Basis von (Meth)acrylamiden verwendet, die ein quaternisiertes N-Atom enthalten. Vorzugsweise werden quaternierte Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide mit C₁ bis C₃ in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Dimethylaminopropylacrylamid, das mit einem Alkylhalogenid, insbesondere Methylchlorid oder Benzylchlorid oder Dimethylsulfat quaterniert ist.

Hydrolysestabile kationische Monomere können neben den oben beschriebenen Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden alle Monomere sein, die nach dem Hydrolysetest nach OECD als stabil anzusehen sind, wie z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid oder wasserlösliche, kationische Styrolerivate.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind als kationische Polyelektrolyte Terpolymere von Acrylamid, 2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde (ADAME-Q) und 3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert (DIMAPA-Q) ist.

5

Die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte können nach bekannten Verfahren, wie z.B. Emulsions-, Lösungs-, Gel-, und Suspensionspolymerisation, vorzugsweise der Gel- und Lösungspolymerisation hergestellt werden. Erfindungswesentlich ist jedoch, daß die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch den oben genannten Toxizitätsindex

10 $F_i = (Q_{TP} - 2Q_{ME})/10 \leq 1$

mit

Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers

Q_{ME} = Ladungsanteil des Estertyp-Monomers
gekennzeichnet ist.

15

Vorzugsweise werden solche Polyelektrolyte dadurch hergestellt, dass in einer wässrigen Lösung die Kombination der kationischen Monomeren auf Basis von (Meth)acrylsäureestern und Monomeren auf Basis von (Meth)acrylamiden und (Meth)acrylamid und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren vorlegt und die
20 Polymerisation initiiert. Während der Polymerisation bildet sich aus der Monomerlösung ein festes Gel, das anschließend zerkleinert, getrocknet und vermahlen wird.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte aus den oben angeführten Monomeren in wässriger Lösung polymerisiert. Die dabei erhaltene Lösung kann direkt
25 für die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte verwendet werden.

Die Polymerisation wird vorzugsweise als adiabatische Polymerisation durchgeführt und kann sowohl mit einem Redoxsystem als auch mit einem Photoinitiator gestartet werden. Außerdem ist eine Kombination von beiden Start-Varianten möglich. Das Redox-Initiatorsystem besteht aus mindestens zwei Komponenten - einem organischen oder anorganischen Oxidationsmittel und einem organischen oder anorganischen Reduktionsmittel. Häufig werden dabei Verbindungen mit Peroxideinheiten verwendet, z.B. anorganische Peroxide wie Alkalimetall- und Ammoniumpersulfat, Alkalimetall- und Ammoniumperphosphate, Wasserstoffperoxid und dessen Salze, insbesondere
30 Natriumperoxid, Bariumperoxid oder organische Peroxide wie Benzoylperoxyd, Butyl-

35

hydroperoxid oder Persäuren wie Peressigsäure. Daneben können aber auch andere Oxidationsmittel eingesetzt werden, z.B. Kaliumpermanganat, Natrium- und Kaliumchlorat, Kaliumdichromat usw. Als Reduktionsmittel können schwefelhaltige Verbindungen wie Sulfite, Thiosulfate, Sulfinssäure, organische Thiole, wie z.B. Ethylmercaptan, 2-Hydroxyethanthiol, 2-Mercaptoethylammoniumchlorid, Thioglykolsäure und andere verwendet werden. Daneben sind Ascorbinsäure und niedervalente Metallsalze einsetzbar, vorzugsweise Kupfer(I)-, Mangan(II)- und Eisen(II)-Salze. Auch Phosphorverbindungen können verwendet werden, z.B. Natriumhypophosphit. Im Falle einer Photopolymerisation wird die Reaktion mit UV-Licht gestartet, das den Zerfall des Starters bewirkt. Als Starter können Benzoin- und Benzoinderivate, wie Benzoinether, Benzil und seine Derivate, wie Benzilketale, Acryldiazoniumsalze, Azoinitiatoren wie z.B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid oder Acetophenonderivate verwendet werden. Die Menge der oxidierenden und der reduzierenden Komponente kann sich im Bereich zwischen 0,00005 und 0,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent bezogen auf die Monomerlösung und für Photoinitiatoren zwischen 0,001 und 0,1 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,002 bis 0,05 Gewichtsprozent bewegen.

Die Polymerisation wird in wässriger Lösung diskontinuierlich in einem Polymerisationsgefäß oder kontinuierlich auf einem endlosen Band, wie es beispielsweise in der DE 35 44 770 beschrieben ist, durchgeführt. Diese Schrift wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil der Offenbarung. Der Prozess wird bei einer Temperatur zwischen -20 und 50°C, bevorzugt zwischen -10 und 10°C, gestartet und bei Atmosphärendruck ohne äußere Wärmezufuhr durchgeführt, wobei durch die Polymerisationswärme eine vom Gehalt an polymerisierbarer Substanz abhängige maximale Endtemperatur von 50 bis 150°C erhalten wird.

Nach dem Ende Polymerisation erfolgt eine Zerkleinerung des als Gel vorliegenden Polymerisates.

Das zerkleinerte Gel wird nun diskontinuierlich in einem Umlufttrockenschrank bei 70 bis 150°C, bevorzugt bei 80 bis 130°C getrocknet. Kontinuierlich kann die Trocknung in den gleichen Temperaturbereichen auf einem Bandtrockner oder in einem Wirbelbett-trockner geschehen.

Nach der Trocknung wird das Produkt auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten wasserlöslichen Terpolymere von Acrylamid, 2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde
5 (ADAME-Q) und 3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert (DIMAPA-Q) ist, sind sehr schnell und rückstandsfrei löslich sind.

Vorteilhaft ist hieran, dass Lösungen dieser Produkte, wie in anwendungstechnischen Tests nachfolgend belegt werden wird, auch nach 72 Stunden noch eine hohe Wirk-
10 samkeit zeigen. Im Vergleich hierzu haben kationische Polymerisate, insbesondere Copolymeren auf Basis von quaternisierten Methacrylsäureestern, insbesondere vom ADAME-Quat-Typ nach 72 Stunden einen deutlichen Wirksamkeitsverlust. Zudem weisen solche Polymerlösungen vom ADAME-Quat-Typ bereits nach 24 Stunden eine deutliche Trübung auf.

15 Völlig überraschend wurde darüber hinaus gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Kombination von quaternierten (Meth)acrylamidderivat und einem (Meth)acrylsäurederivat als kationische Monomere Polymere erhältlich sind, die schon nach kurzer Zeit in Lösung durch Hydrolyse und Ladungsneutralisation ihre Toxizität
20 verlieren.

So konnte gezeigt werden, dass die Fischtoxizität der wasserlöslichen Polyelektrolyte, insbesondere Terpolymere in Lösung, die durch Polymerisation der Monomeren (Meth)acrylamid, quaternierten (Meth)acrylamidderivat und einem
25 (Meth)acrylsäurederivat und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren erhältlich sind, wobei die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch den oben genannten Toxizitätsindex F_1 gekennzeichnet sind, nach 72 Stunden von 6,2mg/l auf >100mg/l drastisch abnimmt, obwohl die anwendungstechnischen Eigenschaften sich nur geringfügig veränderten. Es wurde weiterhin gefunden, dass nur Terpolymere deren Zusammen-
30 setzung der obigen Gleichung für den Toxizitätsindex F_1 entspricht, diese Eigenschaften haben.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte eine deutlich bessere Entwässerungsleistung auf als entsprechende Produkte des Standes der Technik. Wie
35 nachfolgend experimentell gezeigt wird, zeigte ein nach EP 0 649 820 analog zu Bei-

spiel 3 hergestelltes Terpolymer mit 22,5 mol-% kationischen Monomer (DIMAPA-Q), 22,5 mol-% Acrylsäure und 55 mol-% Acrylamid in den Schlammentwässerungstests eine deutlich geringere Entwässerungsleistung. So lag die Entwässerungsleistung trotz 25% höherer Dosierung der 0,1% Lösung nach 1 Stunde Standzeit deutlich unter der
5 eines erfindungsgemäßen kationischen Terpolymers. Auch nach 3 Tagen Standzeit der Lösung lag die Entwässerungsleistung des erfindungsgemäßen Terpolymers über denen des entsprechenden ADAME-Acrylamid-Copolymers und des amphoteren Polymers nach EP 0649820.

- 10 Die Lösezeit zur Herstellung einer 0,1%igen Lösung des amphoteren Polymers analog EP 0 649 820 betrug ca. 2 Stunden. Ein Rückstand von ca. 20 g wurde gefunden. Die Fischtoxizität (OECD 203) des Produkts lag über 100 mg/l.

Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte besonders bevorzugt zur Entwässerung von Klärschlämmen, zur Reinigung von
15 Abwässern oder Aufbereitung von Trinkwässern bzw. zur Herstellung von Papier oder Karton verwendet werden. Darüber hinaus können solche Polyelektrolyte auch in Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen eingesetzt werden, die hier auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.

20

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht
25 ein.

Beispiele

Bestimmung der Lösungsviskosität des Polymeren

- 5 Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter an einer 1,0 %-igen Lösung in 10 %-iger NaCl-Lösung bestimmt. Dabei betrug die Lösezeit eine Stunde.

Bestimmung des Gelgehaltes des Polymeren

- 10 Zur Bestimmung des unlöslichen Anteils wird 1 l einer 0,1 %-igen Lösung in Leitungswasser angesetzt und 60 min bei 300 Upm gerührt. Anschließend wird über ein 0,315 mm Sieb filtriert und mit 5 l Wasser nachgespült. Der Überstand wird in einen Messzylinder überführt und das Volumen bestimmt.
- 15 Folgende Abkürzungen werden verwendet:

ABAH:	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid
DIMAPA-Quat:	3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert wurde
ADAME-Quat:	2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde
Versenex 80	The DOW Chem. Comp.

Anwendungstechnische Methoden:

Bestimmung des Entwässerungseffektes nach der Siebtest-Methode

- 5 Diese Testmethode ist dem betrieblich zur Anwendung kommenden Entwässerungsverfahren, nämlich der kontinuierlichen Druckfiltration mittels Filterpressen oder Zentrifugalentwässerung in Zentrifugen, angepaßt.

- 10 Mit dieser Methode werden gewöhnlich organische kationische Polymere bezüglich ihrer Eignung zur Konditionierung und Entwässerung von kommunalen oder industriellen Schlämmen geprüft.

- 15 Der Schlamm wird mit der zu prüfenden Flockungshilfsmittel-Lösung unter konstanten Bedingungen (je nach vorhandenem Entwässerungsaggregat) konditioniert. Nach der Konditionierung wird die Schlammprobe auf einem Metallsieb (200 µm Maschenweite) filtriert (= entwässert). Gemessen wird die Entwässerungsdauer (t_E) für eine vorgegebene Filtratmenge und das ablaufende Filtrat in seiner Klarheit in einem Klärkeil (optisch) beurteilt.

- | | | | | |
|----|-----------|------|---|---------------|
| 20 | Klarheit: | "0" | = | keine Klärung |
| | Klarheit: | "46" | = | beste Klärung |

- 25 **Bestimmung der Ionogenität und der Ladungsdichte von polymeren Flockungsmitteln mit dem PCD-Gerät der Firma Müttek**

- 30 Bei der Untersuchung von z.B. Entwicklungsprodukten ist auch die genaue Kenntnis der vorliegenden Ladungsdichte / Ionogenität (kationisch, anionisch, nichtionogen) eines synthetischen Flockungshilfsmittels (FHM) notwendig.

Das PCD-Gerät (Typ:03 pH) von der Fa. Müttek (D-82211 Herrsching) kann dabei sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Bestimmung eingesetzt werden.

Bei der Polyelektrolyttitration werden die Gegenionen durch Zugabe von gegenseitig geladenen Polyionen solange kompensiert, bis die Polymerketten nach außen hin keine Ladungen mehr aufweisen. Dieser Neutralpunkt entspricht dem isoelektrischen Punkt oder Wendepunkt der Titration.

5

Der für diese Neutralisierung notwendige Polyelektrolytbedarf ermöglicht dann, bei entsprechender Kenntnis der zugrundeliegenden Polymerbasis des Produktes, eine Berechnung der Ionogenität.

Erfindungsgemäße Polymere:

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymere lassen sich nach üblichen Polymerisationsverfahren herstellen. Vorzugsweise werden diese nach der Gelpolymerisation hergestellt. Beispielshaft sei hierfür die Polymerisation, wie in Beispiel 1 dargestellt:

Beispiel 1:**10 Polymer 1**

- In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 240,0 g 50 %-ige wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 406,0 g Wasser sowie 0,15 g Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 350,0 g 80 %-iger ADAME-Quat-Lösung wurde mit 2,8 g 50 %iger Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt, auf -0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von -5°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.
- 15
20

Beispiel 2:

- 25 Polymere 2 bis 4 und 6 - Terpolymere mit ADAME-Quat und DIMAPA-Quat

Die Synthese erfolgte wieder wie in Beispiel 1 beschrieben, nur wurden die kationischen Monomere und Wassermengen wie in der Tabelle beschrieben verändert.

Polymer	kationische Monomere in Gew.-%	Einwaage Adame-Q	Einwaage DI-MAPA-Q	Einwaage Wasser
2	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 52,5:17,5	262,5 g	116,0 g	302,0 g
3	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 35:35	175,0 g	233,3 g	347,0 g
Vergleichspo- lymer				
4	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 17,5:52,4	87,5 g	349,5 g	327,0 g
6	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 7:63	35 g	420 g	305,0 g

5

Beispiel 3:

Polymer 5 -analog zu EP 0 649 820

- 10 In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 240 g 50 %-ige wässrige Acrylamid-
lösung vorgelegt und mit 429,0 g Wasser sowie 0,15 g Versenex 80 vermischt. Nach
der Zugabe von 233,3 g 60 %-ige DIMAPA-Quat-Lösung und 52,0 g Acrylsäure wurde
mit 45 g 50%-iger Natronlauge auf pH 5,0 eingestellt, auf -0°C abkühlt und mit Stick-
stoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-
15 methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet.
Binnen 25 min läuft die Polymerisation von -5°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit
einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde
auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

20

Beispiel 4:

Polymer 7 - Amphoterer Terpolymer mit Natriumacrylat/DIMAPA-Quat

- 25 In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 160,0 g 50 %-ige wässrige Acryla-
midlösung vorgelegt und mit 360,0g Wasser sowie 0,15 g Versenex 80 vermischt.
Nach der Zugabe von 400,0 g 60 %-iger DIMAPA-Quat-Lösung und 80,0 g Acrylsäure
wurde mit 59 g 50 %-iger Natronlauge auf pH 5,0 eingestellt, auf -0°C abkühlt und mit

- Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von -5°C auf 80°C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde
- 5 auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

Beispiel 5:

- 10 Polymer 8 - Amphoterer Terpolymere mit Natriumacrylat/ADAME-Quat

Die Synthese erfolgte wie in Beispiel 4, nur dass statt DIMAPA-Quat 300,0 g ADAME-Quat (80 %-ige Lösung) und 390,0 g Wasser verwendet wurden.

15

Beispiel 6:

Polymer 9

- 20 Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, nur dass 275,0 g ADAME-Quat, 360,0 g Acrylamid und 365,0 g Wasser eingewogen wurden.

Beispiel 7:

25

Polymer 10

- In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 334,4 g 50 %-ige wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 296,5 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80 vermischt.
- 30 Nach der Zugabe von 354,6 g 60 %-ige DIMAPA-Quat Lösung wurde mit 8,0 g 50 %-iger Schwefelsäure und 0,30 g Ameisensäure auf pH 5,0 eingestellt, auf -5°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von -5°C auf 80°C. Das Polymer wurde mit ei-

nem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

5 Beispiel 8:

Polymer 11

Die Polymerisation erfolgte wie in Beispiel 7 beschrieben, nur wurden 240 g Acrylamidlösung, 285,3 g Wasser und 466,7 g DIMAPA-Quat verwendet. Zudem wurde die
10 Polymerisation bei 7,5 °C gestartet.

Beispiel 9:

15

Polymer 12

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 8 durchgeführt, nur dass bei 0 °C gestartet wurde, um eine höhere Viskosität zu erhalten.

20

Beispiel 10:

Polymere 13 und 14

25

Die Synthese erfolgte wieder wie in Beispiel 1 beschrieben, nur wurden die kationischen Monomere und Wassermengen wie in der Tabelle beschrieben verändert.

30

Polymer	kationische Monomere	Einwaage Adame-Q	Einwaage DI-MAPA-Q	Einwaage Wasser
13	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 30/30	133,0 g	177,3 g	355,3 g
14	ADAME-Q/ DIMAPA-Q 15/45	66,5 g	266,0 g	333,1 g

Beispiel 11:

Polymer 15

5

Die Synthese erfolgte wieder wie in Beispiel 6 beschrieben, nur wurde bei 5 °C gestartet.

Eigenschaften der Polymere

10

Polymer	Viskosität	Gelgehalt
1	550 mPas	5 mL
2	530 mPas	10 mL
3	570 mPas	12 mL
4	520 mPas	15 mL
5	320 mPas	15 mL
6	570 mPas	20 mL
7	520 mPas	25 mL
8	800 mPas	5 mL
9	570 mPas	35 mL
10	475 mPas	15 mL
11	200 mPas	10 mL
12	460 mPas	12 mL
13	580 mPas	5 mL
14	530 mPas	10 mL
15	500 mPas	8 mL

Beispiel 12:

Polymere für die Entwässerung einer Faserstoffsuspension

5 Polymer 16

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 416,0 g 50 %-ige wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 435,0 g Wasser sowie 0,15 g Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 140,0 g 80 %-ige ADAME-Quat- Lösung wurde mit 0,1 g 50 %-

10 iger Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von -5°C auf 80°C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von

15 90-1400 µm vermahlen.

Polymere 17 bis 20

20 Diese Polymere wurden wie in Polymer 16 hergestellt, nur mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen veränderten Einwaagen:

Polymer	Einwaage Adame-Q	Einwaage DI- MAPA-Q	Einwaage Wasser
17	0 g	186,7 g	383,0 g
18	35,0 g	140,0 g	397,0 g
19	70,0 g	93,3 g	411,7 g
20	105,0 g	46,7 g	418,0 g

Alle Polymere besitzen eine kationische Gesamtladung von 35 Massenprozent:

Produkt	Adame-Quat*	DIMAPA-Quat*	Viskosität/mPas
Polymer 16	35	0	410
Polymer 17	0	35	485
Polymer 18	8,75	26,25	495
Polymer 19	17,5	17,5	575
Polymer 20	26,25	8,75	595

5 * Anteile in Massenprozent

Hierbei handelt es sich bei den Polymeren 18 bis 20 um erfindungsgemäße Polymere, während die Polymeren 16 und 17 Vergleichsbeispiele sind.

10

Anwendungstechnische Tests

15

Hydrolysetests: Verlauf der Kationenaktivität in Abhängigkeit von der Zeit (pH: 9, RT)

Polymer	Kationenaktivität nach 1h	Kationenaktivität nach 1d	Kationenaktivität nach 3 d
1	28.6	<1	<1
2	31.9	15.6	5,5
3	37.7	28,3	9,5
4	47.8	43.7	39.9

20

Gemessen mit Müttek PCD

Entwässerung von kommunalem Klärschlamm nach der Siebtestmethode

5

Polymer	Dosierung (kg/t TS)	Filtrationszeit (s)	Trübung (°)	Standzeit der Polymerlösung (h)
1	3.9	29	14	1
2	3.9	32	12	1
3	3.9	27	14	1
4	3.9	29	13	1
5	16.7	150	14	1
1	4.5	8	33	1
2	4.5	17	30	1
3	4.5	7	37	1
4	4.5	10	32	1
1	4.5	53	21	72
2	4.5	45	25	72
3	4.5	15	30	72
4	4.5	16	28	72

Glühverlust: 50.5%

Trockensubstanz des Schlammes (TS): 31 kg/m³10 El. Leitfähigkeit: 8.3 mS/cm³

15

Fischtoxizität von Polymeren (OECD 203) nach 72 h bei RT

Polymer	Toxizität LC ₅₀ (mg/l)
1	>100
2	>100
3	>100
4	<10
5	>100 *

* keine Hydrolyse

20

Entwässerung von kommunalem Klärschlamm nach Siebtestmethode

Polymer	Dosierung (kg/t TS)	Filtrationszeit (s)	Trübung (°)	Standzeit der Polymerlösung (h)
10 ¹⁾	3.3	19	25	1
13 ¹⁾	3.3	18	21	1
14 ¹⁾	3.3	16	23	1
9 ¹⁾	3.3	17	18	1
5 ¹⁾	16.7	150	14	1
3 ¹⁾	3.3	24	15	1
12 ¹⁾	3.3	42	12	1
10 ²⁾	3.1	25	22	1
15 ²⁾	3.1	17	23	1
13 ²⁾	3.1	16	22	1
8 ²⁾	3.1-6.2	Keine Flockenbildung	-	1
7 ²⁾	6.2	26	12	1

5

1): Glühverlust: 57,3% Trockensubstanz des Schlammes (TS): 30 kg/m³;
El. Leitfähigkeit: 6.3 mS/cm³

10

2): Glühverlust : 55.9% Trockensubstanz des Schlammes (TS): 26 kg/m³;
El. Leitfähigkeit: 6.4 mS/cm³

Entwässerung einer Faserstoffsuspension

15

In diesen Versuchen wurden die erfindungsgemäßen Polymere als Retentionshilfsmittel für die Papierherstellung getestet. Dieser Test arbeitet nach der anerkannten „Dynamic Drainage Jar“-Methode. Hierbei wird die Faserstoffsuspension unter ständigem Rühren – ohne Aufbau einer Filterschicht – auf einem Sieb entwässert. Durch Bestimmung des Feststoffgehaltes in der Faserstoffprobe und des Filtrates lässt sich die Gesamt- und Füllstoffretention berechnen. Diese Untersuchung erfolgte mit einem Mutek DFS 03.

In den Beispielen wurde jeweils 1 L einer 1 %-igen Faserstoffsuspension entwässert. In der Tabelle ist die Masse des freigesetzten Wassers aufgeführt.

Dosierung	100 ppm		300 ppm	
	20 s	30 s	20 s	30 s
Polymer 16	285 g	345 g	305 g	365 g
Polymer 17	280 g	340 g	300 g	365 g
Polymer 18	280 g	340 g	305 g	370 g
Polymer 19	275 g	320 g	300 g	370 g
Polymer 20	275 g	320 g	300 g	370 g

Wie aus der Tabelle ersichtlich wurden bei den Entwässerungsversuchen von allen Produkten im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbare Ergebnisse erhalten. Hierbei weisen die erfindungsgemäßen Polymere im Vergleich zu den anderen Produkten aber eine wesentlich günstigere Toxizität auf.

Entwässerung auf einer Kammerfilterpresse

In einer Kläranlage wurde ein erfindungsgemäßes 80 Gew.-% iges kationisches Terpolymer (20 Gew.-% Acrylamid, 40 Gew.-% ADAME-Quat und 40 Gew.-% DIMAPA-Quat) mit einer Viskosität von 300 mPas gegen eine Kombination Zetag® 7848 FS 40 (Handelsname eines Emulsionspolymeren der Fa. Ciba Spezialitätenchemie AG) und Zetag 7587 (80 Gew.-% Adame-Quat und 20 Gew.-% Acrylamid) getestet. Dabei wurden für die Entwässerung auf einer Kammerfilterpresse 7 kg erfindungsgemäßes Terpolymer pro t Feststoff benötigt, während von der Kombination 8 kg Polymer benötigt wurden (Emulsion auf Polymer umgerechnet).

Der erreichte Trockenanteil im gepressten Schlamm war gleich.

Patentansprüche

Anspruch 1:

- 5 Polyelektrolyte erhältlich durch Polymerisation der Monomeren von (Meth)acrylamid, einem quaternierten (Meth)acrylamidderivat, einem (Meth)acrylsäurederivat und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren, wobei die Zusammensetzung der Polyelektrolyte durch einen Toxizitätsindex

10
$$F_I = (Q_{TP} - 2Q_{ME})/10 \leq 1$$

mit

Q_{TP} = Gesamtkationische Ladung des Polymers

Q_{ME} = Ladungsanteil des Estertyp-Monomers

gekennzeichnet ist.

15

Anspruch 2:

Polyelektrolyte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Gesamtladung von 1 bis 99 mol-% aufweisen.

20 Anspruch 3:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Terpolymere eine Lösungsviskosität von 10 bis 2000 mPas aufweisen.

Anspruch 4:

- 25 Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternierte Acrylamidderivat 3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert (DIMAPA-Quat) ist.

Anspruch 5:

- 30 Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternierte Acrylsäurederivat 2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde (ADAME-Quat) ist.

Anspruch 6:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Terpolymere 0,1 bis 20 % eines hochkationischen, niedrigmolekularen Polyelektrolyten
5 enthalten.

Anspruch 7:

Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass es sich um
Terpolymere handelt, die durch Polymerisation der Monomeren von (Meth)acrylamid,
10 einem quaternierten (Meth)acrylamidderivat und einem (Meth)acrylsäurederivat,
und/oder hydrolysestabilen kationischen Monomeren erhältlich sind.

Anspruch 8:

15 Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Polymere nach dem Verfahren der Gelpolymerisation erfolgt.

Anspruch 9:

20 Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Polymere nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation erfolgt.

Anspruch 10:

25 Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Polymere nach dem Verfahren der Suspensionspolymerisation erfolgt.

Anspruch 11:

Verwendung der Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Entwässerung von Klärschlämmen

Anspruch 12:

30 Verwendung der Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Reinigung von Abwässern oder Aufbereitung von Trinkwässern.

Anspruch 13:

Verwendung der Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Papier oder Karton.

5

Anspruch 14:

Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen dadurch gekennzeichnet, dass sie Polyelektrolyte nach den Ansprüchen 1 bis 10 enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/56 C02F11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 649 820 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 26 April 1995 (1995-04-26) cited in the application ---	
A	EP 0 165 770 A (ALLIED COLLOIDS LTD.) 27 December 1985 (1985-12-27) ---	
A	US 3 929 739 A (E. BARABAS) 30 December 1975 (1975-12-30) ---	
A	FR 2 390 983 A (HOECHST FRANCE) 15 December 1978 (1978-12-15) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2004

Date of mailing of the international search report

16/01/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08428

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 649820	A	26-04-1995	JP 2960261 B2	06-10-1999
			JP 6015299 A	25-01-1994
			DE 69321956 D1	10-12-1998
			DE 69321956 T2	02-06-1999
			EP 0649820 A1	26-04-1995
			US 5776362 A	07-07-1998
			WO 9401370 A1	20-01-1994
<hr/>				
EP 165770	A	27-12-1985	AT 56027 T	15-09-1990
			AU 581005 B2	09-02-1989
			AU 4348785 A	19-12-1985
			CA 1244191 A1	01-11-1988
			DE 3579374 D1	04-10-1990
			DK 260485 A	13-12-1985
			EP 0165770 A2	27-12-1985
			ES 8604273 A1	01-06-1986
			FI 852336 A	13-12-1985
			JP 61081415 A	25-04-1986
			US 4628078 A	09-12-1986
			ZA 8504429 A	27-08-1986
<hr/>				
US 3929739	A	30-12-1975	NONE	
<hr/>				
FR 2390983	A	15-12-1978	FR 2390983 A1	15-12-1978
			BE 867009 A1	13-11-1978
			CH 631724 A5	31-08-1982
			DE 2821359 A1	23-11-1978
			GB 1579007 A	12-11-1980
			NL 7805252 A ,B,	20-11-1978
			SE 443145 B	17-02-1986
			SE 7805528 A	17-11-1978
			US 4396752 A	02-08-1983
			US 4319013 A	09-03-1982
<hr/>				

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08428

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F220/56 C02F11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 649 820 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 26. April 1995 (1995-04-26) in der Anmeldung erwähnt ----	
A	EP 0 165 770 A (ALLIED COLLOIDS LTD.) 27. Dezember 1985 (1985-12-27) ----	
A	US 3 929 739 A (E. BARABAS) 30. Dezember 1975 (1975-12-30) ----	
A	FR 2 390 983 A (HOECHST FRANCE) 15. Dezember 1978 (1978-12-15) -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08428

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 649820	A	26-04-1995	JP 2960261 B2 06-10-1999
		JP 6015299 A	25-01-1994
		DE 69321956 D1	10-12-1998
		DE 69321956 T2	02-06-1999
		EP 0649820 A1	26-04-1995
		US 5776362 A	07-07-1998
		WO 9401370 A1	20-01-1994
EP 165770	A	27-12-1985	AT 56027 T 15-09-1990
		AU 581005 B2	09-02-1989
		AU 4348785 A	19-12-1985
		CA 1244191 A1	01-11-1988
		DE 3579374 D1	04-10-1990
		DK 260485 A	13-12-1985
		EP 0165770 A2	27-12-1985
		ES 8604273 A1	01-06-1986
		FI 852336 A	13-12-1985
		JP 61081415 A	25-04-1986
		US 4628078 A	09-12-1986
		ZA 8504429 A	27-08-1986
US 3929739	A	30-12-1975	KEINE
FR 2390983	A	15-12-1978	FR 2390983 A1 15-12-1978
		BE 867009 A1	13-11-1978
		CH 631724 A5	31-08-1982
		DE 2821359 A1	23-11-1978
		GB 1579007 A	12-11-1980
		NL 7805252 A , B,	20-11-1978
		SE 443145 B	17-02-1986
		SE 7805528 A	17-11-1978
		US 4396752 A	02-08-1983
		US 4319013 A	09-03-1982

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.